

## BREVET D'INVENTION

Gr. 8. — Cl. 2.

Classification internationale

N° 1.167.261

C 22 b

**Procédé de préparation du titane métallique.** (Invention : Ferdinand GRÉGOIRE et Raymond RICARD.)

Société en commandite par actions dite : SOCIÉTÉ DES BLANCS DE ZINC DE LA MÉDITERRANÉE (EUGÈNE CHABAURY, PIERRE GINDRE & C<sup>ie</sup>) résidant en France (Bouches-du-Rhône).

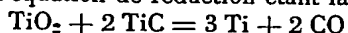
Demandé le 27 février 1957, à 15<sup>h</sup> 30<sup>m</sup>, à Lyon.

Délivré le 7 juillet 1958. — Publié le 24 novembre 1958.

(Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.)

La préparation du titane métallique, à partir de ses minerais et de son oxyde le plus connu  $TiO_2$ , est une opération très délicate qui, étant donné la stabilité de ces oxydes de titane, ne peut être résolue que par l'emploi de réducteurs extrêmement puissants utilisés dans des conditions difficiles; par exemple, on peut réduire  $TiO_2$  par des métaux comme l'aluminium, on peut également transformer  $TiO_2$  en tétrachlorure de titane, que l'on réduit ensuite par le sodium; mais la grande affinité du titane obtenu pour l'oxygène et même pour l'azote vient encore compliquer cette préparation.

On a tenté, dans différentes conditions, de réaliser une réduction directe de  $TiO_2$  par le carbure de titane, l'équation de réduction étant la suivante :

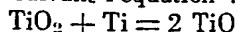


Malheureusement, cette réduction se heurte dans la pratique à de très grosses difficultés, réaction incomplète, développement de réactions secondaires, etc. et le procédé n'a jamais donné satisfaction.

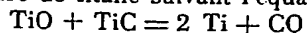
Le procédé qui fait l'objet de la présente invention repose essentiellement sur le remplacement, dans la réaction précédente, du bioxyde  $TiO_2$  par un oxyde moins oxygéné et notamment  $TiO$ , celui-ci étant obtenu par une réduction préalable de l'oxyde  $TiO_2$  par le titane lui-même ou par tout autre procédé permettant d'aboutir à ce résultat.

La préparation du titane métallique à partir de  $TiO_2$  va donc comprendre, suivant le procédé qui fait l'objet de la présente invention, les deux phases suivantes :

a. Réduction partielle de  $TiO_2$  en  $TiO$  par le titane lui-même suivant l'équation :



b. Réduction totale de  $TiO$  en titane métallique par le carbure de titane suivant l'équation :



La première réaction n'est pas nouvelle en elle-même; elle procède du principe général, déjà énoncé en 1803, de la réduction partielle d'un oxyde métallique par le métal lui-même (voir à ce sujet la publication de Chenevix, Annales de Chimie et de Physique 1803, page 61, où cette réaction est appliquée dans le cas de l'oxyde cuivrique que l'on réduit par le cuivre pour obtenir l'oxyde cuivreux). Elle a été appliquée dans le cas du titane par Maurice Billy, en 1912 (voir comptes rendus de l'Académie des Sciences 1912, tome 155, page 777) qui a parfaitement isolé  $TiO$  par ce procédé.

La seconde réaction est nouvelle et n'a jamais été réalisée jusqu'ici pour obtenir le titane métallique par action du carbure de titane sur le sous-oxyde  $TiO$ .

Pour la première réaction, on utilisera de préférence les conditions précisées par M. Billy en 1912, c'est-à-dire des quantités sensiblement équimoléculaires à une température au moins égale à 1 500 °C, mais d'autres modes de préparation de sous-oxydes tel que  $TiO$  peuvent également être envisagés.

Pour la seconde opération, il faut également opérer à haute température, les limites étant à cet égard de 1 400 à 1 800 °C. Les proportions de  $TiO$  et de  $TiC$  seront également voisines des proportions équimoléculaires.

Bien entendu, dans le déroulement normal du procédé, il n'est pas nécessaire de séparer les deux phases et de laisser refroidir le mélange après la formation de  $TiO$ ; on peut, lorsque la première réduction est terminée, ajouter directement la quantité correspondante de carbure de titane et continuer la réaction.

Il est également bien entendu que, dans la deuxième partie de la réaction, au fur et à mesure qu'il y a mise en liberté de titane métallique, il

faut prendre les précautions usuelles pour empêcher que ce titane ne se combine avec l'oxygène ou avec l'azote de l'air; plusieurs moyens peuvent être envisagés dans ce but, par exemple travailler dans un vide aussi poussé que possible, employer une atmosphère de gaz totalement inerte dans les conditions de l'opération, tel que l'argon, l'oxyde de carbone, etc.

De même encore, on peut dans cette dernière phase, prévoir l'addition de corps capables de faciliter la réaction, catalyseurs, fondants, etc.

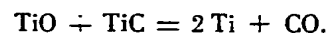
Le procédé faisant l'objet de la présente invention sera facilement expliqué et compris, grâce à l'exemple de réalisation ci-dessous, donné bien entendu à titre indicatif et non limitatif.

On mélange intimement deux parties d'oxyde  $\text{TiO}_2$  pur et une partie de titane métal en poudre fine provenant d'une préparation antérieure. Le mélange est ensuite porté à 1 500-1 600 °C, on obtient le meilleur résultat en opérant sous pression réduite, en atmosphère neutre (argon). Après refroidissement, la masse obtenue est pulvérisée, puis mélangée avec du carbure de titane à raison de deux parties de sous-oxyde pour une partie de carbure. Ce mélange, comprimé sous forme de pastille,

est portée à 0-1 700 °C, sous atmosphère d'argon. Le refroidissement a lieu sous atmosphère d'argon ou d'oxyde de carbone.

#### RÉSUMÉ

1° Procédé de préparation du titane métallique à partir du bioxyde de titane  $\text{TiO}_2$ , caractérisé en ce qu'il consiste à transformer ce bioxyde en un oxyde moins oxygéné, tel que  $\text{TiO}$ , et à faire réagir du carbure de titane sur ce sous-oxyde suivant l'équation :



2° Procédé de préparation du titane métallique, tel que spécifié en 1°, caractérisé en ce que la transformation du bioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  en un sous-oxyde, tel que  $\text{TiO}$ , est effectuée suivant n'importe quel procédé, tel que par réduction du bioxyde de titane par le titane lui-même.

Société en commandite par actions dite :  
SOCIÉTÉ DES BLANCS DE ZINC DE LA MÉDITERRANÉE  
(EUGÈNE CHABAURY, PIERRE GINDRE & C<sup>ie</sup>).

Par procuration :

GERMAIN & MAURKAU.